

VÁKUUM-ULTRAIBOLYA FOTOLÍZIS ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA KÖRNYEZETI SZENNYEZŐK LEBONTÁSÁRA

LÁSZLÓ Zsuzsanna

SZTE Szegedi Élelmiszeripari Főiskolai Kar
6724. Szeged, Mars tér 7.
Tel./Fax: 62/546-030
E-mail: zsizsu@sol.cc.u-szeged.hu

ÖSSZEFOGLALÓ

A doktori munka egy napjainkban gyorsan fejlődő és komoly gyakorlati érdeklődésre számot tartó tudományterület, a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, ezen belül a vákuum-ultraibolya fotolízis vizsgálatát tűzte ki célul. A kísérletek elvégzésére alkalmas készülék (fényforrás és fotoreaktor) tervezését és építése után meghatároztam a fényforrás által kibocsátott fény teljesítményét gáz, és folyadékfázisban is, tisztáztam az oxigén fény hatására történő átalakulása során lejátszódó folyamatok kinetikáját, majd ezt modellszámításokkal igazoltam. Megvizsgáltam a besugárzott oldatokban lejátszódó jellegzetes reakciókat, így az oxidációs-redukációs átalakulásokat, szerves anyagok bomlásának jellegzetességeit, illetve egy kvalitatív modellel értelmeztem az átalakulások kinetikáját. Végül rövid áttekintést adok a módszer élelmiszeripari alkalmazásának lehetőségeiről.

1. Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban jelentős mennyiségű, gyakran erősen toxikus és biológiailag nem lebontható szennyező anyag jut vizeinkbe: nehézfémek, növényvédőszer, műanyagok, szénhidrogének, tenzidek, halogénezett szénhidrogének, poliklórozott bifenilek stb. A vizek nagy része ugyan hatékonyan tisztítható a hagyományos biológiai illetve fizikai-kémiai módszerekkel, azonban egyre nagyobb gondot jelent a már említett mutagén és rákkeltő halogéntartalmú szerves anyagok (pl. PCB-k), aromások (pl. PAH-ok, fenolszármazékok) lebontása. Ezen káros anyagok eltávolításához illetve keletkezésük megelőzéséhez szükségessé vált a megfelelő kémiai víztisztítási technológiák fejlesztése. Az utóbbi két évtizedben kifejlesztett módszereket összefoglaló néven nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak (elterjedt angol névén, Advanced Oxidation Processes, AOPs) nevezik. Alapjuk a vízben levő szerves komponensek hatékony oxidációja ózonon, fotokémiai illetve katalitikus kémiai reakciókon alapuló technológiákkal. Az eljárások közös vonása, hogy valamilyen

módon nagy reakcióképességű gyököket állítanak elő, amely még a „makacs” szennyezőkkel is kielégítően nagy sebességgel reagálnak.

A reaktív gyökök előállításának egy lehetséges útja elektromágneses sugárzáson alapul, mint például a közvetlen ultraibolya és vákuum-ultraibolya fotolízis, vagy a víz radiolízise, ami főként a lejátszódó folyamatok kémiájának és kinetikájának kutatásában játszik meghatározó szerepet. A fotokémiai módszerek közül egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a vákuum-ultraibolya fotolízis, mert a nagyteljesítményű és folyamatosan sugárzó excimer lámpák kifejlesztése és megjelenésük a kereskedelmi forgalomban is megnyitotta az utat a gyakorlatban gazdaságosan alkalmazható eljárások fejlesztése felé.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyre elterjedtebb alkalmazása ellenére a lejátszódó kémiai folyamatokról és reakciókinetikai jellegzetességeikről pontosítandó és esetenként hézagos ismeretek állnak csak rendelkezésre. A technológiák tervezéséhez és optimális üzemeltetéséhez azonban ezek az ismeretek szükségesek, így felderítésükre intenzív kutatások folynak. A kutatások aktualitását növeli annak felismerése, hogy a szabad gyökök a fiziológiai folyamatokban is meghatározó jelentőségűek, így a biológiai alapismeretek bővítése szempontjából is kiemelkedő jelentőségűek.

A Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken működő környezetkémiai kutatócsoport levegő és vizek szerves szennyezőinek nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való eltávolításának lehetőségeit vizsgálja. A szennyezők minél teljesebb lebontása mellett a reakciók részletes mechanizmusáról, kinetikájáról való információk szerzése és rendszerezése is a cél. Doktori tanulmányaim során kutatómunkám az addig alkalmazott ózonon, illetve heterogén fotokatalízisen alapuló gyökgenerálási eljárásokon túl a vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálatára irányult.

Első feladatomban ezen téren Xe-excimer VUV fényforrás szerkesztése, építése és optimális működési feltételeinek meghatározása volt. A lámpa által kibocsátott fény intenzitásának (az időegység alatt kibocsátott fotonok számának) meghatározásához oxigén aktinometriát alkalmaztam.

Vizes oldatok vákuum-ultraibolya fotolízisének vizsgálatához a tiszta, oxigénen kívül más anyagokat nem tartalmazó vízben lejátszódó folyamatok, a kísérleti körülmények (oldattérfogat, oxigénkoncentráció, alkalmazott fényintenzitás) hatásának tisztázása elengedhetetlen. Célom volt ezen hatások felderítése a fotolízis során keletkező hidrogén-peroxid képződése alapján.

A víz VUV fotolízise során erősen redukáló hidrogénatomok és erősen oxidáló hidroxilgyökök keletkeznek, így az is tisztázandó, hogy a két részecske együttes képződése miképpen határozza meg a besugárzott oldatok oxidációs-redukációs tulajdonságait. Ehhez modellvegyületnek a jól ismert redoxi tulajdonságokkal rendelkező hexaciano-ferrát(III)/hexaciano-ferrát(II) rendszert választottam.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik lényeges célja vizek szerves mikroszennyezőinek eltávolítása. A szerves szennyezők VUV fotolízisének vizsgálatához modellvegyületként a fenolt választottam. Környezetvédelmi

LÁSZLÓ: Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti szennyezők lebontására

vonatkozások mellett az is szerepet játszott a választásban, hogy a fenol más eljárásoknál gyakran alkalmazott tesztvegyület, a VUV fotolízis hatékonyságának, illetve a lejátszódó reakciók mechanizmusának és kinetikájának vizsgálatára is alkalmasnak ígérkezett. A minél teljesebb kép kialakítása érdekében célom volt a fenol ténylegesen igazolt (pl. dihidroxi-benzolok), illetve feltételezett bomlástermékei, (telítetlen karbonsavak, pl. maleinsav) fotolízisének vizsgálata is.

2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Vákuum-ultraibolya fényforrásként csendes elektromos kisülésen alapuló, általunk tervezett és készített Xe-excimer lámpákat használtam. A lámpa töltőgáza 1 bar nyomású nagytisztaságú (4.0 tisztaságú, Messer Griesheim gyártmányú) xenon gáz volt. A lámpa üzemeltetéséhez egy 50 Hz-en működő, 0-20 kV között változtatható feszültségű nagyfeszültségű transzformátort, illetve egy 0-10 kV között változtatható feszültségű, 20 kHz frekvenciájú Osiris típusú (Kalotronics Bt.) tápegységet használtam.

A lámpa teljesítményének gázfázisú meghatározása során folyamatosan, egy kalibrált áramlásmérőn keresztül nagytisztaságú (4.5, Linde gyártmányú) száraz oxigéngázt áramoltattam a lámpa körül. A keletkező ózon-oxigén keveréket spektrofotométer áramlásos küvettájába vezetve, annak ózonkoncentrációját folyamatosan mértem. Az oxigén aktinometriás kísérletek egy másik sorozatában a lámpával egybeépített kvarcreaktorba töltött adott nyomású (200, 300, 400, 600, illetve 760 torr) nagytisztaságú oxigéngázt meghatározott ideig VUV fénnel világítottam meg, és a reakcióelegyet gázcellába töltve a keletkező ózon koncentrációját spektrofotometriásan mértem.

A vizes oldatok fotolízisének oldószerként kétszer desztillált, illetve MILLI-Q (Millipore) tisztítórendszerrel készített, nagytisztaságú vizet használtam. A vízben oldott oxigén koncentrációját meghatározott oxigéntartalmú gáz átbuborékolatásával szabályoztam és oxigén-érzékeny elektród segítségével mértem. A vízből képződő hidrogén-peroxid koncentrációjának meghatározásához enzimatiszus módszert alkalmaztam, amely a leukokristályibolya torna-peroxidáz enzimmel katalizált oxidációján alapul.

Az oldatkinetikai vizsgálatok második szakaszában hexaciano-ferrát(II) vagy hexaciano-ferrát(III) $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol dm³ koncentrációjú oldatait sugároztam be. Az oldatban képződő, a kiindulástól eltérő oxidációs állapotú vasat tartalmazó ciano-komplexek koncentrációját spektrofotometriásan határoztam meg; a hexaciano-ferrát(II) oldatban képződő hexaciano-ferrát(III) ion koncentrációját közvetlenül elnyelése alapján, a hexaciano-ferrát(II) iont pedig berlini kék komplexképzési reakciója segítségével.

A fenol és a maleinsav, illetve bomlástermékeik koncentrációjának VUV sugárzás hatására bekövetkező változását folyadékkromatográfiásan követtem. A kiindulási anyag és reakciótermékeinek minőségi azonosítása és mennyiségi

LÁSZLÓ: Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti szennyezők lebontására

meghatározása ismert koncentrációjú standard minták kromatografálásával történt, a retenciós idők, illetve az egyes elválasztott komponensek megállított áramlásos módszerrel felvett spektrumainak felhasználásával.

3. Új tudományos eredmények

3.1 A VUV fénytjeljesítmény meghatározása oxigén aktinometriával

A Xe-excimer lámpa döntően 172 nm-en leadott fénytjeljesítményének gázfázisú oxigén aktinometriás meghatározása során megállapítottam, hogy a fotolízis során az oxigénből képződő ózon koncentrációja nem egyenesen arányosan növekszik a besugárzó fény teljesítményével [1]. A lejátszódó folyamatok leírására egy egyszerű kinetikai modellt állítottam fel, amellyel szimuláltam az ózon felhalmozódását. Megállapítottam, hogy az ózonképződés kvantumhasznosítási tényezője függ a gázelegy oxigénkoncentrációjától, illetve a kialakuló ózonkoncentrációtól. A függés leírására a modellezéssel összhangban lévő

$$\Phi = 2,00 - 1,10[\text{O}_3]/[\text{O}_2]^{1,94} \quad (1)$$

tapasztalati összefüggést állapítottam meg, amely segítségével az ózonképződés pontos kinetikájának modellezése nélkül, a kezdeti oxigén, és kialakuló ózonkoncentráció ismeretében számítható a kvantumhasznosítási tényező, így a lámpa által kibocsátott fénytjeljesítmény.

3.2 A víz VUV fotolízisének kinetikája, vizes közegű aktinometria

Az oxigéntartalmú tiszta víz VUV fotolízise során hidrogén-peroxid képződik. A lejátszódó reakciók mechanizmusára a táblázatban megadott, a kísérleti eredményekkel összhangban lévő kinetikai modellt javasoltam [2].

A számítógépes modellezéshez olyan módszert dolgoztunk ki, amely figyelembe veszi a rendszer teljes fényelnyeléséből adódó erős inhomogenitását. Ezen inhomogenitás számbavételével a hidrogén-peroxid képződés kinetikája csak úgy volt leírható, ha a fotolízis során a vízből egymás mellett, „kalitkában” keletkező hidroxilgyökök, illetve hidrogénatomok rekombinációját gyorsabbnak tekintettük, mintha az oldatban egymástól függetlenül képződtek volna. A gyökök természetesen diffúziókontrollált reakcióban is rekombinálódhatnak. A kétféle rekombináció bekövetkezési valószínűsége a lámpa felszínétől való (x) távolság függvényében, a fényelnyelési törvényszerűségek figyelembevételével a

$$k_2 = (k_2^{\text{kalitka}} - k_2^{\text{diff}}) \times 10^{-\epsilon c x} + k_2^{\text{diff}} \quad (2)$$

képlettel számítható.

LÁSZLÓ: Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti szennyezők lebontására

A modell igen jó korrelációval leírja a mért hidrogén-peroxid felhalmozódást.

A számítások alapján megbecsültem az elnyelt fotonok számát is, ami összhangban van a gázfázisú aktinometriával kapott eredménnyel. A modellszámítások segítségével megadtam a reakciórendszerben előforduló anyagfélések koncentrációjának változását nemcsak időben, hanem a lámpától való távolság függvényében is.

I. táblázat. A víz VUV fotolízise során lejátszódó elemi lépések*

	Reakció	végző paraméterek
1	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$	$p_1=2,6\pm0,70\times10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
2	$\text{H}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_2^{\text{kalitka}} \geq 2,0\times10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2^{\text{diff}}=7,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
3	$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$k_3=5,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
4	$\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_4=5,5\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
5	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_5=1,2\times10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
6	$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2\cdot + \text{H}^+$	$k_6=3,2\times10^5 \text{ s}^{-1}$
7	$\text{O}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_7=2,02\times10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
8	$\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot (+ \text{H}^+) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_8=9,7\times10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
9	$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9=8,3\times10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
10	$\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10}=1,0\times10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
11	$\text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{11}=6,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
12	$\text{HO}\cdot + \text{O}_2\cdot \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k_{12}=8,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
13	$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{13}=6,6\pm0,9\times10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
14	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$k_{14}=2,7\times10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

* A dőlt betűvel szedett sebességi paramétereket modellezéssel állapítottam meg.

A hidrogén-peroxid képződésének leírására a

$$n = \frac{a \cdot t}{\frac{a}{V} \left(\frac{B^*}{[\text{O}_2]} + b^* \right) \cdot t + 1}, \quad a = I \cdot \Phi \cdot \frac{A \cdot [\text{O}_2]}{A \cdot [\text{O}_2] + 1} \quad (3)$$

tapasztalati összefüggést állapítottam meg, ahol A , B^* és b^* tapasztalati állandók, n a megvilágítási idő során keletkező hidrogén-peroxid mennyisége, V az oldat térfogata, $[O_2]$ az oldott oxigén koncentrációja, I az elnyelt fotonok száma, \dot{O}^* pedig az egy foton hatására képződő hidrogén-peroxid molekulák számát megadó kvantumhasznosítási tényező a reakció kezdetén. \dot{O}^* értéke a modellszámítások során kapott eredmények figyelembevételével $0,0278 \pm 0,002$. Mindezek alapján a módszer alkalmas vizes közegben az I fényteltjesítmény meghatározására a hidrogén-peroxid képződés kezdeti sebességének mérése alapján, hosszadalmas modellszámítások nélkül.

Kimutattam, hogy szervesetlen ionok inhibálják a hidrogén-peroxid képződését. Az inhibíció jelenségét minőségileg értelmeztem a szervesetlen ionokból képződő gyökionok és a másodlagos gyökök reakcióinak figyelembevételével. A hidrogén-peroxid képződés pH-függésének vizsgálatával igazoltam, hogy a HO_2^*/O_2^{*-} gyökök rekombinációs reakcióinak sebessége a pH növekedésével csökken.

3.3 Oxidációs-redukciós tulajdonságok vizsgálata

A víz VUV fotolízise során erősen redukáló hidrogénatomok és erősen oxidáló hidroxilgyökök keletkeznek. Hexaciano-ferrát(II) oxidációjával és hexaciano-ferrát(III) redukciójával bebizonyítottam, hogy oxigénmentes besugárzott vizes oldat oxidáló és redukáló tulajdonságokkal is rendelkezik és az ellentétes irányú elektronátviteli reakciók sebessége gyakorlatilag megegyezik [3]. Ezen reakciórendszerek oxidálóképessége oldott oxigén hozzáadásával szabályozható. Kimutattam, hogy oxigéntartalmú oldatokban a hexaciano-ferrát oxidációja során hidrogén-peroxid is képződik, illetve megadtam a hidrogén-peroxid képződés valószínű mechanizmusát.

3.4 Szerves anyagok fotolízise

Fenol és maleinsav, mint modellvegyületek fotolízise során a bomlástermékek azonosítása, illetve termékek mennyiségi analízise alapján a kimutattam a hidrogénatom és a hidroxilgyökök jellegzetes reakcióinak jelentőségét az átalakulásokban. Valószínűsítettem a vizsgált anyagok bomlását indító reakciókat. Mindkét anyag bomlása a víz fotolízise során képződő valamelyik gyök (hidrogénatom vagy hidroxilgyök) addíciójával indul, amelyet nagy gyakorisággal követ a másik – még a kalitkában lévő – gyök reakciója ezen instabil köztitermékkel [4]. A közel azonos valószínűséggel bekövetkező addíció ellenére a maleinsav átalakulása lényegesen nagyobb sebességű, mint a fenolé. A magyarázat abban adható meg, hogy a diffúzió által a „kalitkából” el nem szállított gyökök reakciójában a maleinsav esetében további átalakulás játszódik le, míg a fenol részben visszaalakul.

3.5 Az átalakulások kvantumhasznosítása

A munkám során kapott eredményeket elemezve megállapítottam [5], hogy a gyökgenerálás sebessége alapján a homogén rendszerekben várhatóól lényegesen eltérő sebességgel (kvantumhasznosítással) játszódnak le az egyes anyagok átalakulásai. Ennek értelmezésére konzisztens magyarázatot adtam a rendszer sajátosságainak (a nagyon rövid úthosszon való teljes fényelnyelődésből adódó erős inhomogenitás és a nagyon eltérő redoxi tulajdonságokkal rendelkező primer gyökök további sorsának) figyelembevételével.

Eredményeim megalapozták és irányt szabtak a jelenleg is hatékonyan folyó ezirányú kutatásoknak.

4. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazásának lehetőségei az élelmiszeriparban

A Nagyhatékonyságú Oxidációs Eljárások alkalmazásának egyik új, és gyorsan fejlődő területe az élelmiszeriparban alkalmazható eljárások fejlesztése [6].

Az élelmiszeripari alkalmazások között a legelterjedtebb a biológiailag nehezen lebontható szennyező anyagot tartalmazó szennyvizek, így pl. fenolszármazékokat, dehidoxi-benzolokat tartalmazó szennyvizek tisztítása, kezelése. Hatékonyan alkalmazhatók nagytisztaságú vizek, illetve az élelmiszeriparban szükséges, ivóvíz-tisztaságú vizek előállítására.

Az eljárások alkalmazásának másik nagy területe a vízszennyezők lebontása mellett a fertőtlenítés. Ezen eljárások többnyire ózont alkalmaznak oxidálószerként, használják csomagolóanyagok, vagy éppen tojás fertőtlenítésére.

Az ózon nemcsak oldott anyagként, hanem gázfázisban is igen hatékony oxidáló és fertőtlenítőszer, használják légterek fertőtlenítésére, szagtalanítására is.

Irodalom

1. **Zs. László**, I. Ilisz, G. Peintler, A. Dombi: „VUV Intensity Measurement of a 172 nm by means of Oxygen Actinometry”, *Ozone Science and Engineering* **20**. 421-432. (1998)
 2. **Zs. László**, G. Peintler, A. Dombi: „Investigation of Hydrogen Peroxide Production by Vacuum-Ultraviolet Photolysis in Pure and Dioxygen-containing Water”, *ChemPhysChem*, (2001) (közlés alatt)
-

3. **Zs. László**, A. Dombi; „Oxidation of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Reduction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in VUV Irradiated Aqueous Solutions”, *Chemosphere*, **45**. (2001) (nyomtatás alatt)
4. Dombi, I. Ilisz, **Zs. László**, Gy. Wittmann; „Comparison of Ozone-based and Other (VUV and TiO_2/UV) Radical Generation Methods in Phenol Decomposition”, *Ozone Science and Engineering*, **23**. (2001) (nyomtatás alatt)
5. **Zs. László**, A. Dombi; „The Cage Effect in VUV Irradiated Aqueous Solutions”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, (2001) (közlés alatt)
6. Proceedings of IOA's World Congress, 2001, London

INVESTIGATIONS ON APPLICABILITY OF VUV PHOTOLYSIS OF ENVIRONMENTAL POLLUTANTS

Zs. LÁSZLÓ

SZTE University College of Food Engineering
6724 Szeged, Mars tér 7.
Phone/Fax.: +36-62/546-030
E-mail: zsizsu@sol.cc.u-szeged.hu

ABSTRACT

The PhD work aimed investigation of Advanced Oxidation Processes, particularly the VUV photolysis of aqueous solutions, which is a progressive science with many practical aspects.

An appropriate equipment (the light source and photoreactor) was designed and built. The light power was measured in gas and liquid phase, the reactions of irradiated oxygen gas, and dissolved oxygen were investigated and modelled. The specific reactions of environmental pollutants, like oxidation and reduction, degradation of organic compounds (phenol and maleic acid) were investigated. A qualitative model were developed to explain the kinetics of reactions. Finally the application possibilities in food industry were briefly summarized.